

Chemische Funktionalisierung von Fullerenen und Kohlenstoffnanoröhren

Hirsch, Andreas

Veröffentlicht in:
Jahrbuch 2002 der Braunschweigischen
Wissenschaftlichen Gesellschaft, S.121-124



J. Cramer Verlag, Braunschweig

ANDREAS HIRSCH, Erlangen

Chemische Funktionalisierung von Fullerenen und Kohlenstoffnanoröhren

Bis zum Jahr 1990 spielte elementarer Kohlenstoff, vorliegend in den klassischen Formen Diamant und Graphit, für den präparativ arbeitenden Chemiker nur eine untergeordnete Rolle. Diese Situation änderte sich dramatisch, als Wolfgang Krätschmer und Donald Huffman eine Synthese von Fullerenen in makroskopischen Mengen publizierten. Bei den Fullerenen handelt es sich um sphärische molekulare allotrope Formen des Kohlenstoffs. Sie bilden jeweils ein geschlossenes Netzwerk, das exakt aus 12 Fünfringen und einer variablen Anzahl von Sechsringen besteht. Die entsprechenden Kohlenstoffatome sind in erster Näherung sp^2 hybridisiert. Das kleinste stabile und gleichzeitig das nach dem Krätschmer-Huffman-Verfahren am häufigsten gebildete Fulleren ist das Buckminsterfulleren C_{60} . Das C_{60} läßt sich aus dem Ruß, der bei dem Krätschmer-Huffman-Verfahren als Primärprodukt entsteht, durch Extraktion mit Toluol und anschließend durch weitere chromatographische Aufarbeitung, wobei höhere Fullerene wie C_{70} , C_{76} und C_{78} abgetrennt werden können, als Reinsubstanz darstellen.

Da das C_{60} in organischen Lösungsmitteln löslich ist, ergab sich für die präparativ arbeitenden Chemiker die faszinierende Möglichkeit, die chemischen Eigenschaften dieser Verbindungsklasse zu untersuchen, damit auch zu neuen Derivaten von C_{60} zu kommen und so dessen Eigenschaften mit denen von anderen Stoffklassen zu kombinieren. Es hat sich nämlich sehr schnell herausgestellt, daß das C_{60} über eine große Zahl von sehr interessanten und präzedenzlosen Eigenschaften verfügt. Dabei soll exemplarisch die leichte reversible Reduzierbarkeit bis zum Hexaanion, die interessanten photophysikalischen Eigenschaften, dessen sphärische hochsymmetrische Struktur und dessen Hohlraum angesprochen werden, der für die Einlagerung von Gastatomen und damit zur Bildung von endohedralen Fullerenen zur Verfügung steht.

Als organische Chemiker haben wir uns in den letzten zwölf Jahren besonders mit der exohedralen Chemie des C_{60} -Moleküls beschäftigt. Da das C_{60} -Molekül ein geschlossenes Netzwerk aus C-Atomen darstellt, welches über keine Ränder verfügt, an denen Additionsreaktionen durchgeführt werden könnten, bleibt als einziger Reaktionstyp die Addition von einem oder mehreren Addenden. Es hat sich sehr schnell herausgestellt, daß C_{60} in dieser Hinsicht tatsächlich eine vergleichsweise hohe Reaktivität aufweist. Diese Reaktivität ist bedingt durch die Krümmung des Netzwerkes. Denn die Krümmung bewirkt eine Einführung von Spannungsenergie. Man kann zeigen, daß die Addition von zwei Addenden an eine 6,6-Doppelbindung etwa 10 kcal/mol an Spannungsenergie abbaut. Schnell wurde eine Vielzahl von Reaktionen gefunden. Man kann zeigen, daß sich C_{60} hinsichtlich seiner

* Vortrag im Rahmen des wissenschaftlichen Kolloquiums anlässlich der Verleihung der Carl-Friedrich-Gauß-Medaille an Prof. Dr. rer.nat. Wolfgang Krätschmer am 21. Juni 2002 in Braunschweig.

Reaktiviert in exohedralen Additionsreaktionen ähnlich wie ein elektronenarmes konjugiertes Polyolefin verhält. Zu typischen Reaktionen, die wir und andere Arbeitsgruppen gefunden haben, zählen Cycloaddition, die Addition von Radikalen, die Addition von Nucleophilen, die Addition von Übergangsmetallkomplexen. Eine Reaktion, die sich für die präparative Chemie mit C_{60} als besonders günstig herausgestellt hat, ist die nucleophile Cyclopropanierung von C_{60} mit Malonaten. Dabei wird sehr selektiv eine sogenannte 6,6-Doppelbindung, also eine Bindung zwischen zwei Sechsringen des Fullerenengerüsts angegriffen. Im Gegensatz zu den 5,6-Bindungen, die den anderen möglichen Bindungstyp im C_{60} darstellen, sind die 6,6-Bindungen verkürzt, weisen einen höheren olefinischen Charakter und damit auch eine höhere Reaktivität auf. Der Vorteil der nucleophilen Cyclopropanierungsreaktion ist, daß eine große Vielzahl von Resten, die an die Malonateinheit verestert sind, unter den gegebenen Reaktionsbedingungen toleriert werden, und daß damit die unterschiedlichsten funktionalen Einheiten kovalent mit dem C_{60} -Molekül verknüpft werden können.

Wir haben eine Vielzahl von solchen Addukten hergestellt. Exemplarisch sei nur ein Beispiel erwähnt, bei dem wir zwei dendritische Äste an ein Malonat gekoppelt haben und diese dendritischen Äste enthalten jeweils neun Carboxylgruppen in ihrer Peripherie. Man hat also ein Monoaddukt von C_{60} vorliegen, das eine ausgezeichnete Wasserlöslichkeit aufweist. So können in neutralem Wasser etwa 34 mg/ml gelöst werden, ohne daß dabei eine Aggregation eintritt. In dieser Verbindung wurden die biologischen Eigenschaften intensiv untersucht und es hat sich herausgestellt, daß z. B. die HIV-Protease und die reverse Transkriptase gehemmt werden kann. Dabei ist diese Verbindung nicht toxisch und kann vollständig durch die Nieren wieder ausgeschieden werden. Ein weiteres wichtiges Charakteristikum dieses dendritischen wasserlöslichen Monoaddukts von C_{60} ist, daß es bei pH 7 etwa 16 negative Ladungen aufweist, d. h. daß eine weitgehende Deprotonierung der terminalen Carboxylgruppen vorliegt. Damit liegt gleichzeitig ein Polyelektrolyt vor, der im Prinzip zur Ausbildung von elektrostatisch gebundenen Komplexen dienen sollte. Dies haben wir in der Tat gezeigt, indem wir Cytochrom c, ein wichtiges Redoxprotein, verwendet haben und dieses mit diesem wasserlöslichen Monoaddukt umgesetzt haben. Dabei ist zu bemerken, daß das Cytochrom c unter neutralen Bedingungen über 8 positive Ladungen verfügt und damit eine starke elektrostatische Wechselwirkung mit dem dendritischen Monoaddukt ausübt. Photophysikalische Untersuchungen an diesem System haben gezeigt, daß nach Anregung von Licht ein Elektron von dem Porphyrinanteil des Cytochroms C auf das Fullerenengerüst übertragen werden kann und damit ein ladungsseparierter Zustand erzeugt wird.

Neben Monoaddukten können aber auch Mehrfachaddukte von C_{60} mit Malonaten hergestellt werden. Besonders reizvoll sind dabei Hexakisaddukte, bei denen ein T_h -symmetrisches Additionsmuster vorliegt, das heißt, daß das C_{60} annähernd oktaedrisch funktionalisiert ist. Dieses Strukturmotiv ist bislang in der organischen Chemie einmalig. Wir haben nun sehr effiziente Synthesemethoden entwickelt, um zu solchen Hexakisaddukten von C_{60} und einer Vielzahl von Malonaten in sehr guten Ausbeuten zu gelangen. Dabei haben wir uns dem Prinzip der reversiblen Templataktivierung bedient. Hierbei wird in einer vorgelagerten Gleichgewichtsreaktion C_{60} mit Dimethylantracen umgesetzt, welches reversible Diels-Alder-Reaktionen durchführt. Damit werden Vorläuferadditions-

muster zu dem oktaedrischen Additionsmuster der Hexakisaddukte gebildet, die dann sehr selektiv als Schablonen für die Anbindung von Malonaten in den verbleibenden oktahedralen Positionen dienen. Gleichzeitig werden die reversibel gebundenen Dimethylantracenaddenden durch die irreversibel bindenden Malonataddenden verdrängt. Man gelangt auf diese Weise zu Hexakisaddukten in einer Eintopfreaktion in Ausbeuten bis zu 50 %.

Das reizvolle an diesem Ansatz ist es, daß neben Hexakisaddukten, bei denen nur eine Addendensorte gebunden ist, auch solche erzeugt werden können, bei denen man Kombinationen von verschiedenen Addenden in oktahedralen Positionen vorliegen hat. Ein Beispiel ist ein 3:3-Addukt, bei denen drei chiralen Bisoxazolinaddenden und drei dendritische Addenden gebunden sind. Dabei handelt es sich um ein chirales System mit Schraubensymmetrie, das wir enantiomerenrein darstellen können und auf dessen Eigenschaften als Modellsystem für Enzyme untersuchen. Uns ist es sogar gelungen, durch Vergleich mit theoretischen Berechnungen und Analyse von dessen CD-Spektren die absolute Konfiguration dieser Systeme zuzuordnen.

Ein weiteres interessantes Beispiel ist ein 5:1-Addukt, bei dem ein Malonataddend wieder die oben beschriebenen dendritischen Reste mit terminalen Carboxylgruppen trägt und fünf weitere Malonate in den oktahedralen Positionen gebunden sind, die über lange Alkylketten verfügen. Damit hat man ein globuläres amphiphiles System erzeugt, das in Wasser Liposomen ausbildet, die denen von natürlichen Zellmembranen sehr ähnlich sind. Man hat auch hier sehr kleine kritische Mycellbildungskonzentrationen, also die Tendenz vorliegen, daß Liposomen sehr leicht ausgebildet werden können. Diese Liposomen haben im Gegensatz zu natürlichen Zellmembranen den Vorteil, daß durch Veränderung des pH-Wertes die Stabilität der Membran variiert werden kann. So können wir zeigen, daß bei hohen pH-Werten, wo also die meisten Carboxylgruppen deprotoniert vorliegen, die Liposomen in monomere Bausteine zerfallen und vollständig solvatisiert vorliegen, während bei niedrigen pH-Werten, nach erfolgter Protonierung der Carboxylgruppen und der damit verbundenen geringeren elektrostatischen Abstoßung der Baueinheiten bevorzugt die Liposomstruktur gebildet wird.

Eine harte Nuß, die im Bereich der Fullerenchemie zu knacken war, ist die gezielte Kontrolle über Mehrfachadditionen zu erhalten. Ein Beispiel, bei dem dies sehr leicht funktioniert ist die oben gezeigte Templataktivierungsmethode zur gezielten Erzeugung von T_h -symmetrischen Hexaadditionsmustern. Größere Probleme macht jedoch die gezielte Erzeugung von isomerenreinen Bisaddukten. Wichtige Beiträge in diesem Zusammenhang wurden in den letzten Jahren von der Arbeitsgruppe um Francois Diederich geleistet. Dort hat man ein Konzept entwickelt, bei dem zwei Malonate durch einen starren, teilweise aufwendig zu synthetisierenden Spacer verknüpft wurden. Diese beiden Malonate wurden dann mit C_{60} zur Reaktion gebracht und, bedingt durch die sterische Restriktion, die durch den Spacer eingeführt worden ist, hat man dann bevorzugt oder teilweise ausschließlich ganz bestimmte Bisadditionsmuster von C_{60} erhalten. Dabei soll erwähnt werden, daß im Prinzip acht verschiedene regioisomere Bisaddukte von C_{60} gebildet werden können. Trotzdem war auch dieser Ansatz immer noch mit Nachteilen behaftet, weil, wie schon erwähnt, die Regioselektivität immer noch nicht 100 % war und gleichzeitig die Tethersysteme vergleichsweise schwierig zu synthetisieren sind.

Wir haben kürzlich mit einem neuen Ansatz beschäftigt, wobei wir makrocyclische Malonate verwenden, bei denen die Malonsäuresysteme einfach durch Alkylketten miteinander verbunden sind. Konzeptionell sind hier zwei Möglichkeiten denkbar: 1. Die Verwendung von cyclischen Oligomalonaten mit identischen Verbrückungseinheiten und 2. Monocyclische Oligomalonate mit unterschiedlichen Verbrückungseinheiten. Im ersten Fall sollten, was durch einfache Modellbetrachtungen gezeigt werden kann, bevorzugt Additionsmuster mit Rotationssymmetrie entstehen und im zweiten Fall solche Additionsmuster aufgebaut werden, die über eine Spiegelebene verfügen. Wir haben nun zeigen können, daß diese Vermutung in der Tat richtig ist, indem wir z. B. Bismalonate eingesetzt haben, die über zwei identische Alkylketten als Verbrückungseinheiten verfügen und dann in hundertprozentiger Regioselektivität gezielt solche Bisaddukte erhalten, bei denen eine Rotationssymmetrie vorhanden ist. Dies ist z. B. ein *trans*-3-Additionsmuster oder ein *trans*-1-Additionsmuster. Auf der anderen Seite, unter Verwendung von Bismalonaten mit einer langen und einer kurzen Alkylkette, können z. B. C_s -symmetrische Additionsmuster erhalten werden. Auf ähnliche Weise können sehr selektiv hochsymmetrische Trisaddukte von C_{60} , die z. B. über eine C_3 - oder D_3 -Symmetrie verfügen, mit diesem neuen Konzept in äußerst einfacher Weise aufgebaut werden.

Wir haben unsere umfangreiche Erfahrung auf dem Gebiet der exohedralen Funktionalisierung von Fullerenen kürzlich auch auf die Derivatisierung von einwandigen Kohlenstoffnanoröhren (SWCNT) angewandt. Bei den Kohlenstoffnanoröhren handelt es sich um eine weitere, sehr interessante Modifikation des Kohlenstoffs. Diese Systeme weisen eine Vielzahl von herausragenden elektronischen und mechanischen Eigenschaften auf. Bislang haben sich hauptsächlich Physiker dieser Substanzklasse zugewandt und vorwiegend anhand von Einzelmoleküluntersuchung das interessante Potential dieser Stoffklasse untersucht. Für technologische Anwendungen ist es jedoch wichtig, daß ganze Ensembles gezielt manipuliert werden können. Dafür ist eine chemische Funktionalisierung notwendig. Mit theoretischen Untersuchungen konnten wir zeigen, daß bedingt durch die niedrigere Krümmung und die Art der Krümmung des Kohlenstoffnetzwerkes die Kohlenstoffnanoröhren eine niedrigere Reaktivität gegenüber exohedralen Additionen aufweisen. Deshalb sollte es nur möglich sein, mit sehr reaktiven Addenden erfolgreich zu Adduktbildungen zu gelangen. Unter Verwendung von Nitrenen, Carbenen oder Radikalen haben wir in der Tat zeigen können, daß exohedrale Funktionalisierungen von Kohlenstoffnanoröhren möglich sind. Dabei entstehen Nanoröhren, die in organischen Lösungsmitteln löslich sind und dabei gleichzeitig wichtige herausragende Eigenschaften, wie z. B. das metallische Verhalten nicht verlieren. Damit ist ein wichtiger Schritt im Bereich der Erforschung der Kohlenstoffnanoröhren getan.

Es wird eine künftige Herausforderung darstellen, nun die Kohlenstoffnanoröhren weiter, z. B. im Bezug auf die Chiralität zu reinigen und charakterisieren und sie technologischen Anwendungen, wie z. B. der Einarbeitung in Compositmaterialien mit völlig neuartigen Eigenschaften zugänglich zu machen.

Prof. Dr. A. Hirsch
Institut für Organische Chemie
Henkestr. 42 · D-91054 Erlangen